

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-97306

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 6/00		A 7019-4C		
A 6 1 L 25/00		A		
C 0 9 D 4/00	P D Q			
C 0 9 J 4/00	J B G			

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平6-179911	(71) 出願人	592093578 サンメディカル株式会社 滋賀県守山市古高町571-2
(22) 出願日	平成6年(1994)8月1日	(72) 発明者	山本 隆司 滋賀県守山市古高町571-2 サンメディカル株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-191476	(72) 発明者	荒田 正三 滋賀県守山市古高町571-2 サンメディカル株式会社内
(32) 優先日	平5(1993)8月2日	(72) 発明者	曾 維平 滋賀県守山市古高町571-2 サンメディカル株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 大島 正孝
(31) 優先権主張番号	特願平5-191477		
(32) 優先日	平5(1993)8月2日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平5-191478		
(32) 優先日	平5(1993)8月2日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プライマー組成物および硬化性組成物

## (57) 【要約】

【構成】 分子内に酸性基を有する重合性単量体、分子内に水酸基を有する重合性単量体および重合開始剤を含有し、そして37.5℃における粘度が100～30,000 c Pの範囲にある硬化性組成物並びに分子内に酸性基を有する重合性単量体と有機溶媒を含有するプライマー組成物。

【効果】 歯牙などの表面コーティング材の修復あるいは歯科用修復レジンの修復に有利に用いられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A1) (a) 分子内に酸性基を有する重合性単量体、(b) 分子内に水酸基を有する重合性単量体 および (c) 重合開始剤からなりそしてこれらの (a)、(b) および (c) 成分の合計重量を基準にして、(a) 成分が1~50重量%、(b) 成分が1~98.99重量%および (c) 成分が0.01~50重量%を占め、そして

(B) 37.5℃における粘度が100~30,000 cPの範囲にある、ことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 上記(a) 成分がカルボン酸基、リン酸基、チオリン酸基、スルホン酸基およびスルフィン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸性基を分子内に含有する請求項1の硬化性組成物。

【請求項3】 上記(b) 成分が少なくとも0.5 g/100 c.cの水への溶解度を有する請求項1の硬化性組成物。

【請求項4】 上記(c) 成分が有機過酸化物、無機過酸化物、アルキルボラン、アルキルボランの部分酸化物、 $\alpha$ -ジケトン化合物、有機アミン化合物、有機スルフィン酸、有機スルフィン酸塩、無機硫黄化合物およびバルビツール酸類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の重合開始剤である請求項1の硬化性組成物。

【請求項5】 37.5℃における粘度が100~8,000 cPの範囲にある請求項1の硬化性組成物。

【請求項6】 (A2) (a) 分子内に酸性基を有する重合性単量体、(b) 分子内に水酸基を有する重合性単量体、(c) 重合開始剤 および (d) 上記(a)、(b) 成分と共重合可能な他の重合性単量体からなりそしてこれらの (a)、(b) および (c) 成分の合計重量を基準にして、(a) 成分が1~50重量%、(b) 成分が1~98.99重量%および (c) 成分が0.01~50重量%を占め、また (d) 成分は (a)、(b)、(c) および (d) 成分の合計重量を基準にして3~50重量%含有し、そして

(B1) 37.5℃における粘度が100~30,000 cPの範囲にある、ことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項7】 37.5℃における粘度が100~8,000 cPの範囲にある請求項6の硬化性組成物。

【請求項8】 (A3) (a) 分子内に酸性基を有する重合性単量体、(b) 分子内に水酸基を有する重合性単量体、(c) 重合開始剤 および (e) 有機質フィラー、無機質フィラーおよび有機質複合フィラーよりなる群から選ばれる少なくとも1種のフィラーからなり、そしてこれらの (a)、(b) および (c) 成分の合計重量を基準にして、(a) 成分が1~50重量%、(b) 成分が1~98.99重量%および (c) 成分が0.01~50重量%を占め、また (e) 成分は (a)、(b)、(c) および (e) 成分の合計重量を基準にして15~85重量%含有し、そして (B1) 37.5℃

における粘度が100~30,000 cPの範囲にある、ことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項9】 上記(e) 成分が平均粒径0.05~10  $\mu$ mの酸化ジルコニウムフィラーでありそしてこれを40~80重量%で含有するか、上記(e) 成分が平均粒径1~10  $\mu$ mの球状シリカフィラーでありそしてこれを10~30重量%で含有するかあるいは上記(e) 成分が平均粒径1~30  $\mu$ mの有機質複合フィラーでありそしてこれを10~30重量%で含有する請求項8の硬化性組成物。

【請求項10】 37.5℃における粘度が100~8,000 cPの範囲にある請求項8の硬化性組成物。

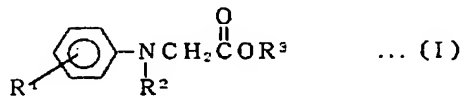
【請求項11】 (A4) (a) 分子内に酸性基を有する重合性単量体、(b) 分子内に水酸基を有する重合性単量体、(c) 重合開始剤、(d) 上記(a)、(b) 成分と共重合可能な他の重合性単量体 および (e) 有機質フィラー、無機質フィラーおよび有機質複合フィラーよりなる群から選ばれる少なくとも1種のフィラー、からなり、そしてこれらの (a)、(b) および (c) 成分の合計重量を基準にして、(a) 成分が1~50重量%、(b) 成分が1~98.99重量%および (c) 成分が0.01~50重量%を占め、(d) 成分は (a)、(b)、(c) および (d) 成分の合計重量を基準にして3~50重量%を占め、また (e) 成分は (a)、(b)、(c)、(d) および (e) 成分の合計重量を基準にして15~85重量%を占め、そして (B1) 37.5℃における粘度が100~30,000 cPの範囲にある、ことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項12】 上記(e) 成分が平均粒径0.05~10  $\mu$ mの酸化ジルコニウムフィラーでありそしてこれを40~80重量%で含有するか、上記(e) 成分が平均粒径1~10  $\mu$ mの球状シリカフィラーでありそしてこれを10~30重量%で含有するかあるいは上記(e) 成分が平均粒径1~30  $\mu$ mの有機質複合フィラーでありそしてこれを10~30重量%で含有する請求項11の硬化性組成物。

【請求項13】 37.5℃における粘度が100~8,000 cPの範囲にある請求項11の硬化性組成物。

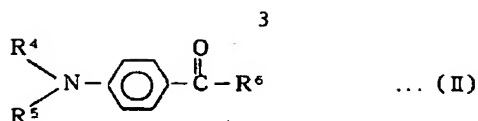
【請求項14】 下記式(I)

【化1】



ここで、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は互いに独立に水素原子であるかあるいは官能基もしくは置換基を有していてもよいアルキル基でありそして  $\text{R}^3$  は水素原子または金属原子である、または、下記式(II)

【化2】



ここで、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は互いに独立に水素原子またはアルキル基でありそして $\text{R}^6$ は水素原子であるかあるいは官能基もしくは置換基を有していてもよいアルキル基またはアルコキシ基である、で表わされるアミン化合物をさらに含有する請求項1、6、8または11の硬化性組成物。

【請求項15】 請求項1、6、8または11の硬化性組成物を歯面に塗布する際に使用する治具に予め(c)成分の1部または全部を含有せしめ、次いでその余の成分および場合により(c)成分の1部を該治具と接触せしめて該治具上で該硬化性組成物を調製し、調製後速やかに歯面に塗布することを特徴とする硬化性組成物の塗布方法。

【請求項16】 (a)分子内に酸性基を有する重合性単量体 および(f)有機溶媒および水含有有機溶媒よりなる群から選ばれる溶媒からなるプライマー組成物。

【請求項17】 (a)成分と(f)成分の合計重量を基準にして、(a)成分が0.1~30重量%でありそして(f)成分が70~99.9重量%である請求項16のプライマー組成物。

【請求項18】 (a)成分が分子内にカルボン酸基、リン酸基、チオリン酸基、スルホン酸基およびスルフィン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸性基を有する請求項16のプライマー組成物。

【請求項19】 (g)上記(a)成分と共重合可能な重合性単量体 およ(c)重合開始剤よりなる群から選ばれる少なくともいずれか一方をさらに含有する請求項16のプライマー組成物。

【請求項20】 (a)、(f)、(g)および(c)成分の合計重量を基準にして、(a)成分が0.1~30重量%、(f)成分が70~99.9重量%、(g)成分が0~30重量%および(c)成分が0~20重量%である請求項19のプライマー組成物。

【請求項21】 請求項16または19のプライマー組成物を歯面に施し、次いで請求項1、6、8または11の硬化性組成物を適用することを特徴とする歯面の処理方法。

【請求項22】 (a')4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種 1~30重量%、(f')水含有エタノールおよび水含有アセトンよりなる群から選択される少なくとも1種 30~90重量%、

(g')オキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート 1~20重量%および(c')芳香族スルフィン酸塩 1~20重量%からなるプライマー組成物を歯面

10

20

30

40

50

に施し、次いで(a')4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種 1~30重量%、(b')2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、エリスリトール(メタ)アクリレートおよびビスフェノール類のポリエポキシ化合物のポリ(メタ)アクリレートよりなる群から選択される少なくとも1種 30~90重量%、(c')可視光増感剤であるd,1-カンファーキノンと、還元剤であるN-フェニルグリシン、N,N-ジアルキルアミノ安息香酸および芳香族スルフィン酸塩よりなる群から選択される少なくとも1種との組合せ 0.1~5重量%、および(d')分子内にオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート 3~20重量%、からなり、かつ37.5℃における粘度が100~30,000cPの範囲内にある可視光硬化性組成物を適用することを特徴とする歯面の処理方法。

【請求項23】 (a')4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種 1~30重量%、(f')水含有エタノールおよび水含有アセトンよりなる群から選択される少なくとも1種 30~90重量% および(g')オキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート 1~20重量%からなるプライマー組成物を歯面に施し、次いで(a')4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種 1~30重量%、(b')2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、エリスリトール(メタ)アクリレートおよびビスフェノール類のポリエポキシ化合物のポリ(メタ)アクリレートよりなる群から選択される少なくとも1種 10~60重量%、(c')d,1-カンファーキノン、有機過酸化物および無機酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種と、還元剤であるN-フェニルグリシン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエタノール-p-トルイジン、N,N-アルキルアミノ安息香酸および芳香族スルフィン酸塩よりなる群から選択される少なくとも1種 0.1~10重量%、(d')分子内にオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート 10~60重量% および(e')平均粒径0.05~10μmの酸化ジルコニウムフィラー 40~80重量%、平均粒径1~10μmの球状シリカフィラー 10~30重量%および平均粒径1~30μmの有機質複合フィラー 10~30重量%のいずれかを含有するフィラーからなり、かつ37.5

℃における粘度が100～30,000cPの範囲にある常温硬化性組成物を適用する歯面の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、歯牙に対して簡単な操作で表面処理ができるプライマー組成物および接着できる硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、歯牙などの表面コーティング材の修復もしくはPMMA系レジン、レジンセメント、コンポジットレジンなどの歯科用修復レジンに有利に用いられるプライマー組成物および硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】歯質に対する接着材料は、歯質と修復材料とを隙間なく強力に接着すること、かつ口腔内での作業であるため可能な限り、簡単に短時間の作業で終了できることが望ましい。歯質にレジン修復材料を強固に接着させるための歯質表面処理方法として、次の三通りが主に採用されている。すなわち、第一にリン酸やクエン酸などの水溶液をエナメル質および象牙質の表面に同時に塗布することで脱灰して、その後水洗・乾燥するトータルエッチング法、第二にトータルエッチング法を行った後の象牙質表面に更にプライマーを塗布して乾燥させるトータルエッチングーデンチンプライマー法、および第三に、エナメル質のみにエッチングした後、残した象牙質にはプライマーを適用するエナメルエッチングーデンチンプライマー法である。

【0003】第一のトータルエッチング法は、エッチング剤の塗布・水洗・乾燥のステップを踏むが大きな手間はかからないため接着方法としては有効である。しかしながら、象牙細管を大きく開口させるために、その後の接着材を塗布する際には患者に強い痛みを与える場合がある。また、象牙質への接着性がエナメル質に対してのそれよりも低い場合が多く、そのために象牙質と接着材の界面に隙間を発生させ、二次カリエスまたは歯髄炎を誘発させていた。第二の方法は、第一の方法の欠点を補うために象牙質に対して更にプライマーを塗布して乾燥させる方法である。これによってある程度の改善がなされたものの、接着操作が増えるので患者に痛みをより多く与えるばかりか、治療に手間がかかるようになった。第三の方法は、患者に与える痛みを低減させる目的で、エッチングをエナメル質のみに行うことで象牙細管を開口させずにプライマーを適用する方法である。この方法における目的はほぼ達成されたが、塗り分け困難な小さく複雑な窩洞のエナメル質部分にのみエッチング剤を塗布しなければならないこと、治療に手間がかかることなどの問題解決には至らなかった。これは、エナメル質と象牙質を同時に処理できて高い接着力を与えるプライマーがないために発生した問題である。

【0004】一方、歯質に修復材料を強力に接着させるためには、歯質組織内に接着材料を十分に浸透させて確

実に硬化させることが重要であるとされている。歯質内に接着材料成分を拡散させるために種々の拡散促進モノマーが提案され、これを含有した歯質接着性組成物が提案されている。また、接着材料が浸透しやすくするための歯質表面処理として、エッチングなどの適用方法やプライマーなどの組成物が提案されている。これらの接着材料およびプライマー組成物は、歯質組織内に十分に浸透しやすいうように比較的粘度が低く設定されているのが現状である。

【0005】また、接着界面を隙間なく封鎖するために、接着材料と比較して粘度の高い充填材（低粘性充填材または低粘度レジンと呼ぶ）が提案されている（特開昭63-162705号公報参照）。低粘度充填材は、粘度が高くベタツキがあるため、接着界面への封鎖性を向上させるためには有効である反面、歯質への浸透性が低くなるため歯質との接着性が極めて乏しく、そのため、プライマーや接着材料と併用して使用されている。

【0006】従来の技術では、歯質に修復材料を隙間なく強力に接着させるためには、エッチングおよび／もしくはプライマー処理を行った歯面に接着材料を塗布して硬化させ、さらに低粘度充填材で歯質表面を覆ってから、コンポジットレジンなどの修復用充填材を填入することが接着技術としては最も好ましいと考えられていた。しかしその反面、歯科治療に要する時間が非常になくなって患者に大変な苦痛を強いること、また、歯科医師にとっても手間のかかる作業であることから、好ましい治療方法とは言い難い。

【0007】接着性能については、これまで多くの接着材および接着方法の提案がなされ、改善がなされてきた。しかし、これらの提案における実験的な接着性能はきわめて優れているにもかかわらず、実際の臨床的な評価では性能が十分に発揮されずに満足されていない。これは実験的な接着性能試験で行う接着面と実際の口腔内における接着面の相違によるものと推測でき、特に接着面の乾燥状態の違いが指摘されている。

【0008】従って、従来技術では、歯質に修復材料を隙間なく強力に接着させるにあたり、医師や患者に大変な苦痛や労力を長時間強いることとなり、さらに、接着材料には、十分な乾燥状態を保つことができない口腔内では、十分な接着性能を発揮できないなどの深刻な問題を抱えている。

【0009】

【発明が解決すべき課題】それ故、本発明の目的は、歯牙に対して簡便な接着操作で表面処理ができる歯質表面処理剤であるプライマー組成物を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、エナメル質と象牙質を同時に表面処理することができ、しかも水洗などの操作を行う必要もなく、従って歯科医師の治療にかかっていた手間を少なくでき、そして患者への痛みをなくすることができるプライマー組成物を提供することにある。

10

20

30

40

50

【0011】本発明のさらに他の目的は、歯牙、特に象牙質に対して簡便な接着操作で、しかも湿潤した条件においても隙間なく接着できる硬化性組成物および使用方法を提供することにある。

【0012】本発明のさらに他の目的は、酸エッチングやプライマー処理を行わずとも象牙質に対して接着性を有し、同時に接着材自体が高い粘性とベタツキを有するため接着界面に隙間を生じさせない利点を有する、簡単な操作で隙間なく接着できる硬化性組成物を提供することにある。

【0013】本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的および利点は、以下に詳述する本発明のプライマー組成物および硬化性組成物によって達成される。先ず、硬化性組成物について説明する。

【0015】本発明で提供される硬化性組成物は、第1に、

(A1) (a) 分子内に酸性基を有する重合性単量体、  
(b) 分子内に水酸基を有する重合性単量体 および  
(c) 重合開始剤からなりそしてこれらの(a)、  
(b)および(c)成分の合計重量を基準にして、

(a)成分が1~50重量%、(b)成分が1~98.99重量%および(c)成分が0.01~50重量%を占め、そして

(B) 37.5℃における粘度が100~30,000 cPの範囲にある、ことを特徴とする硬化性組成物である。

【0016】本発明の硬化性組成物は、水分が多く存在する歯質の表面に対して、濡れ性、歯質反応性、歯質浸透性を同時に合わせ持ち、生体硬組織に隙間なく、しかも簡単に接着できる。

【0017】本発明の硬化性組成物を、歯質、特に象牙質に使用する場合には、歯髄への安全性を考慮して、湿潤した歯質に対してそのまま接触させるのが好ましい。また、状況に合わせて歯質表面を金属塩を含んでいてもよいリン酸水溶液、クエン酸水溶液またはEDTA水溶液などのエッチング剤によって、あらかじめ歯牙の表面を処理してから使用することもできる。

【0018】本発明の硬化性組成物における分子内に酸性基を含有する重合性単量体(a)は、重合性基として、例えば(メタ)アクリロイル基、スチリル基、ビニル基、アリル基などを有するラジカル重合可能な不飽和基を挙げることができる。重合性単量体(a)は1分子内に上記の重合性基から選択される基を少なくとも1個含有していればよい(以下に記述する重合性単量体における重合性基は、すべてこれと同様に解釈されるべきである)。

【0019】本発明の硬化性組成物において、上記のと

おり、(a)成分は分子内に酸性基を含有する重合性単量体である。かかる重合性単量体における酸性基としては、例えばカルボン酸基、リン酸基、チオリン酸基、スルホン酸基およびスルフィン酸基などを挙げることができる。(a)成分としてはこれらの酸性基のうちの少なくとも1種を含んでいるのが好ましい。

【0020】(a)成分として使用できる重合性単量体のうち、1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する重合性単量体としては、モノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸およびテトラカルボン酸またはこれらの誘導体を挙げることができ、例えば(メタ)アクリル酸、マレイン酸、p-ビニル安息香酸、11-(メタ)アクリロイルオキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸(メタクリレートの場合:MAC-10)、1,4-ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルピロメリット酸、6-(メタ)アクリロイルオキシエチルナフタレン-1,2,6-トリカルボン酸、4-(メタ)アクリロイルオキシメチルトリメリット酸およびその無水物、4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸(メタクリレートの場合:4-MET)およびその無水物(メタクリレートの場合:4-META)、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルトリメリット酸およびその無水物、4-[2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシ]ブチルトリメリット酸およびその無水物、2,3-ビス(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)プロピル(メタ)アクリレート、N,O-ジ(メタ)アクリロイルオキシチロシン、O-(メタ)アクリロイルオキシチロシン、N-(メタ)アクリロイルオキシチロシン、N-(メタ)アクリロイルオキシフェニルアラニン、N-(メタ)アクリロイルp-アミノ安息香酸、N-(メタ)アクリロイルO-アミノ安息香酸、N-(メタ)アクリロイル5-アミノサリチル酸(メタクリレートの場合:5-MASA)、N-(メタ)アクリロイル4-アミノサリチル酸、2または3または4-(メタ)アクリロイルオキシ安息香酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとピロメリット酸二無水物の付加生成物(メタクリレートの場合:PMDM)、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと無水マレイン酸または3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(メタクリレートの場合:BTDA)または3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の付加反応物、2-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロパン、N-フェニルグリシンまたはN-トリルグリシンとグリシジル(メタ)アクリレートとの付加物、4-[2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル]アミノ]フタル酸、3または4-[N-メチルN-(2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アミノ]フタル酸などを挙げることができる。このうち、MAC-10、4-MET、4-ME

TAおよび5-MASAが好ましく用いられる。これらのカルボキシル基を含有する重合性単量体は単独でまたは組み合わせて使用できる。

【0021】(a)成分として使用できる重合性単量体のうち、1分子中に少なくとも1個のリン酸基を有する重合性単量体としては、例えば2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシドホスフェート、2および3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルアシドホスフェート、4-(メタ)アクリロイルオキシブチルアシドホスフェート、6-(メタ)アクリロイルオキシヘキシルアシドホスフェート、8-(メタ)アクリロイルオキシオクチルアシドホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルアシドホスフェート、12-(メタ)アクリロイルオキシドデシルアシドホスフェート、ビス{2-(メタ)アクリロイルオキシエチル}アシドホスフェート、ビス{2または3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル}アシドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアシドホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルp-メトキシフェニルアシドホスフェートなどを挙げることができる。これらの化合物におけるリン酸基は、チオリン酸基に置き換えることができる。このうち、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルアシドホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルアシドホスフェートが好ましく用いられる。これらのリン酸基を有する重合性単量体は単独でまたは組み合わせて使用できる。

【0022】(a)成分として使用できる重合性単量体のうち、1分子中に少なくとも1個のスルホン酸基を有する重合性単量体としては、例えば2-スルホエチル(メタ)アクリレート、2または1-スルホ-1または2-プロピル(メタ)アクリレート、1または3-スルホ-2-ブチル(メタ)アクリレート、3-プロモ-2-スルホ-2-プロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシ-1-スルホ-2-プロピル(メタ)アクリレート、1,1-ジメチル-2-スルホエチル(メタ)アクリルアミドなどを挙げることができる。このうち、2-メチル-2-(メタ)アクリルアミドプロパンスルホン酸が好ましく用いられる。これらのスルホン酸基を有する重合性単量体は単独でまたは組み合わせて使用できる。上記の(a)成分はすべて単独でまたは組み合わせて使用することができる。

【0023】本発明の硬化性組成物において、(b)成分は分子内に水酸基を含有する重合性単量体である。さらに、これらの水酸基含有する重合性単量体は、さらに分子内にカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基、グリシジル基などの官能基を併せて含有することもできる。

【0024】(b)成分として使用できる重合性単量体としては、例えば(メタ)アクリロイル基を有する単量体では、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、

2または3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、1,2-または1,3-および2,3-ジヒドロキシプロパン(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの水酸基含有の(メタ)アクリレート類；メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイル-2,3-ジヒドロキシプロピルアミン、N-(メタ)アクリロイル-1,3-ジヒドロキシプロピルアミンなどの水酸基含有の(メタ)アクリルアミド類；2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート(メタクリレートの場合HPPM)、2-ヒドロキシ-3-ナフトキシプロピル(メタ)アクリレート(メタクリレートの場合HNPM)、1モルのビスフェノールAと2モルのグリシジル(メタ)アクリレート(メタクリレートの場合GMA)の付加反応生成物(メタクリレートの場合Bis-GMA)などのGMAと脂肪族もしくは芳香族ポリオール(フェノールを含む)との付加生成物などを挙げることができる。これらの重合性単量体は単独でもしくは組み合わせて使用できる。

【0025】このうち、(b)成分としては、水への溶解度が0.5g/100cc以上を示すものを使用することが特に好ましい。これは、水分を多く含む接着界面に対しても硬化性組成物を容易に歯質組織内に浸透させる役割を果たすと推察される。本発明において溶解度は次のように定義される。すなわち、1分子中に少なくとも1個の水酸基を有する単官能(メタ)アクリレート系単量体の水への溶解度は、100重量部の水に0.5重量部の上記の(メタ)アクリレート系単量体を加え、25℃の水中で10分間振とうした。その後、25℃で10分間静置して、視覚にて溶液が相分離している場合あるいは溶液が濁っている場合には溶解度を0.5g/100cc未満とし、透明に溶解している場合は溶解度を0.5g/100cc以上とした。

【0026】水への溶解度が0.5g/100cc以上を示す(b)成分としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-または3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレー

11

ト、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、1,3-または2,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、N-（メタ）アクリロイル-2,3-ジヒドロキシプロピルアミン、N-（メタ）アクリロイル-1,3-ジヒドロキシプロピルアミンなどを挙げる事ができる。これらの単量体は単独でまたは組み合わせで使用できる。これらの重合性単量体のうち、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（メタクリレートの場合HEMA）が特に好ましく、（a）から（c）成分の合計100重量部のうち、（b）成分の少なくとも一部として40～98.99重量部の範囲で含有することが好ましい。

【0027】本発明の硬化性組成物において、（c）成分は重合開始剤である。かかる重合開始剤としては、有機過酸化物、無機過酸化物、アルキルボラン、アルキルボランの部分酸化物、 $\alpha$ -ジケトン化合物、有機アミン化合物、有機スルフィン酸、有機スルフィン酸塩、無機硫黄化合物およびバルビツール酸類を挙げる事ができる。これらは1種または2種以上用いることができる。これらの重合開始剤は、便宜上、常温化学重合タイプ、光重合タイプ、またはこれらの複合したデュアルタイプなどが挙げられる。常温化学重合タイプで使用する過酸化物（重合開始剤）としては、例えばジアセチルペルオキシド、ジプロピルペルオキシド、ジブチルペルオキシド、ジカプリルペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、過酸化ベンゾイル（BPO）、p,p'-ジクロロベンゾイルペルオキシド、p,p'-ジメトキシベンゾイルペルオキシド、p,p'-ジメチルベンゾイルペルオキシド、p,p'-ジニトロジベンゾイルペルオキシドなどの有機過酸化物および過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、塩素酸カリウム、臭素酸カリウムおよび過リン酸カリウムなどの無機過酸化物を挙げる事ができる。これらのうちでは、BPOが好ましい。

【0028】また、光重合タイプで使用する重合開始剤としては、紫外光線もしくは可視光線を照射することによって光重合することができる重合開始剤である。かかる光重合の際に使用できる重合開始剤に特に制限はないが、例えばベンジル、4,4'-ジクロロベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、9,10-アントラキノン、ジアセチル、d,1-ガンファーキノン（CQ）の如きジケトン化合物などの紫外線または可視光線増感剤が挙げられる。

【0029】常温化学重合もしくは光重合タイプによって重合を行う際には、還元性化合物を併用することが

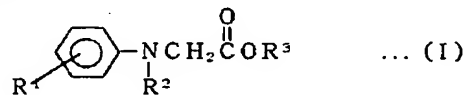
12

きる。ここで、有機還元性化合物としては、例えばN,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチルp-トルイジン（DMPT）、N,N-ジエチルp-トルイジン、N,N-ジエタノールp-トルイジン（DEPT）、N,N-ジメチルp-tert-ブチルアニリン、N,N-ジメチルアニシジン、N,N-ジメチルp-クロルアニリン、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノ安息香酸およびそのアルキルエステル、N,N-ジエチルアミノ安息香酸（DEABA）およびそのアルキルエステル、N,N-ジメチルアミノベンツアルデヒド（DMABA d）などの芳香族アミン類；N-フェニルグリシン（NPG）、N-トリルグリシン（NTG）、N,N-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル）フェニルグリシン（NPG-GMA）などを併用することができる。これらの中では、DMPT、DEPT、DEABA、DMABA d、NPG、NTGが好ましく使用できる。

【0030】特に、本発明の硬化性組成物を確実に硬化させ、さらに歯質に対する接着性を向上させるためには、下記の一般式（I）

【0031】

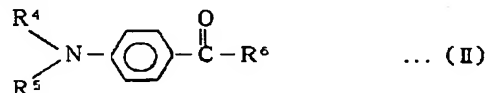
【化3】



【0032】ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は互いに独立に水素原子であるかあるいは官能基もしくは置換基を有していてもよいアルキル基でありそしてR<sup>3</sup>は水素原子または金属原子である、または、下記一般式（II）

【0033】

【化4】



【0034】ここで、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は互いに独立に水素原子またはアルキル基でありそしてR<sup>6</sup>は水素原子であるかあるいは官能基もしくは置換基を有していてもよいアルキル基またはアルコキシ基である。

【0035】で表わされるアミン化合物の少なくとも一種を含有させることが好ましい。

【0036】一般式（I）に含まれるアミン化合物として、例えば既に記載したNPG、NTGおよびNPG-GMAなどを挙げる事ができる。このうちNPGが特に好ましく用いられる。一般式（II）に含まれるアミン化合物としては、既に記載したN,N-ジメチルアミノ安息香酸およびそのアルキルエステル、N,N-ジエチルアミノ安息香酸（DEABA）およびそのアルキル



エステル、他、N,N-ジプロピルアミノ安息香酸およびそのアルキルエステル、N-イソプロピルアミノ安息香酸およびそのアルキルエステル、N-イソプロピル-N-メチルアミノ安息香酸およびそのアルキルエステルなどで代表される脂肪族アルキルアミノ安息香酸およびそのアルキルエステル類；DMABA d、N,N-ジエチルアミノベンツアルデヒド、N,N-ジプロピルアミノベンツアルデヒド、N-イソプロピル-N-メチルアミノベンツアルデヒドなどで代表される脂肪族アルキルアミノベンツアルデヒド類；N,N-ジメチルアミノアセチルベンゼン、N,N-ジエチルアミノアセチルベンゼン、N,N-ジプロピルアミノアセチルベンゼン、N-イソプロピルアミノアセチルベンゼン、N-イソプロピル-N-メチルアミノアセチルベンゼンなどで代表される脂肪族アルキルアミノアセチルベンゼンおよび脂肪族アルキルアミノアシルベンゼン類などを挙げることができる。これらのアミン化合物は単独であるいは組み合わせて使用できる。

【0037】また、還元性化合物としては、その他、例えばベンゼンスルフィン酸、o-トルエンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチルベンゼンスルフィン酸、デシルベンゼンスルフィン酸、ドデシルベンゼンスルフィン酸、クロルベンゼンスルフィン酸、ナフタリンスルフィン酸などの芳香族スルフィン酸またはその塩類を併用することもできる。

【0038】無機還元性化合物としては、硫黄を含有する還元性無機化合物が好ましく使用できる。かかる化合物としては、水または水系溶媒などの媒体中でラジカル重合性単量体を重合させる際に使用できるレドックス重合開始剤としての使用される還元性無機化合物が好ましく、例えば亜硫酸、重亜硫酸、メタ亜硫酸、メタ重亜硫酸、ピロ亜硫酸、チオ硫酸、1亜2チオン酸、1,2チオン酸、次亜硫酸、ヒドロ亜硫酸およびこれらの塩が挙げられる。このうち亜硫酸塩が好ましく用いられ、特に亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムが好ましい。これらの還元性無機化合物は単独でもしくは組み合わせて使用できる。

【0039】本発明の硬化性組成物は、上記(a)、(b)および(c)の各成分について、これら(a)、(b)および(c)成分の合計100重量部当り、(a)成分を1〜50重量部、(b)成分を1〜98.99重量部および(c)成分を0.01〜50重量部の範囲で含有するのが好ましい。さらに好ましくは(a)成分が1〜30重量部、(b)成分が3〜90重量部および(c)成分が0.1〜20重量部の範囲で使用される。

【0040】本発明の硬化性組成物は、上記(a)、(b)および(c)各成分の他に、さらに、(d)上記(a)、(b)成分と共重合可能な他の重合性単量体および(e)有機質フィラー、無機質フィラーおよび有

機質複合フィラーよりなる群から選ばれる少なくとも1種のフィラー、の少なくとも1種を含有することができる。

【0041】以下、上記(d)、(e)成分の両方を含まないものを本発明の第1の硬化性組成物といい、

(d)成分のみを含有する本発明の硬化性組成物を本発明の第2の硬化性組成物という。(d)成分は(a)および(b)成分の少なくともいずれか一方と共重合可能な重合性単量体である。かかる重合性単量体は、例えば(メタ)アクリロイル基、スチリル基、ビニル基、アリル基などを有するラジカル重合可能な不飽和基を有する単量体を挙げることができる。1分子内にこれらの重合性基から選択される基が少なくとも1個含有していればよい。さらに、これらの重合性単量体は、分子内にカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基、グリシジル基などの官能基を含有することができる。

【0042】(d)成分として使用できる重合性単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の脂肪族エステル類；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート類；プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート類；上記のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートおよびポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート類のどちらか一方の(メタ)アクリロイル基がメチル基およびエチル基などに置換されたモノ(メタ)アクリレート類；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートまたは2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートまたは1,3,5-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの付加物などのウレタン結合を有する(メタ)アクリレート類；ビスフェノールAにオキシエチレンを付加させた生成物にさらに(メタ)アクリル酸を縮合させた2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン類；スチレン、4-メチルスチレン、4-クロルメチルスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン誘導体類；酢酸ビニルなどを挙げることがで

10

20

30

40

50



きる。これらの重合性単量体は単独で、もしくは組み合わせて使用できる。

【0043】上記(d)成分として、上記に挙げた種々の重合性単量体はそれぞれ単独でまたは組み合わせて使用することができる。

【0044】本発明の第2の硬化性組成物において、これらの(a)、(b)および(c)成分の合計重量を基準にして、(a)成分が1~50重量%、(b)成分が1~98.99重量%および(c)成分が0.01~50重量%を占め、また(d)成分は(a)、(b)、

(c)および(d)成分の合計重量を基準にして3~50重量%含有される。

【0045】本発明の第1および第2の硬化性組成物は、37.5℃における粘度が100~30,000cPの範囲内にあることが必要である。37.5℃における粘度は、好ましくは100~20,000cPであり、より好ましくは100~8,000cPである。この粘度範囲の組成物を使用することによって、特に、歯質との接着界面に隙間なく優れた封鎖性および接着性を発揮する。本発明における硬化性組成物の粘度は、E型粘度計を用いて37.5℃で測定したものである。

【0046】上記(d)、(e)成分のうち、(e)成分のみを含有する本発明の硬化性組成物を本発明の第3の硬化性組成物という。

【0047】本発明の第3の硬化性組成物のうち、

(e)成分は、有機質フィラー、無機質フィラーおよび有機質複合フィラーから選択される少なくとも1種のフィラーである。有機質フィラーとしては、重合体の粉碎もしくは分散重合によって得られた粉末重合体のフィラーや架橋剤を含む重合性単量体を重合させた後粉碎して得られたフィラーを挙げることができる。ここで、使用できるフィラーの原料となる重合性体としては特に限定はないが、(b)成分もしくは(d)成分で例示した重合性単量体の単独重合体もしくは共重合体を好ましいものとして挙げることができる。例えばポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸プロピル、ポリメタクリル酸ブチル(PBMA)、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、ポリエチレングリコール(PEG)やポリプロピレングリコール(PPG)、ポリビニルアルコール(PVA)などを挙げることができる。

【0048】無機質フィラーとしては、例えばシリカ、シリカアルミナ、アルミナ、アルミナ石英、ガラス(バリウムガラスを含む)、チタニア、ジルコニア、炭酸カルシウム、カオリン、クレイ、雲母、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化チタン、リン酸カルシウムなどを挙げることができる。

【0049】有機質複合フィラーとしては、前述した無機質フィラー表面を重合性単量体で重合して被覆した後、粉碎して得られるフィラーを挙げることができる。

具体的には、無機質フィラーのうちの微粉末シリカまたは酸化ジルコニウムなどをトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート(TMPT)を主成分とする重合性単量体で重合被覆し、得られた重合体を粉碎したフィラー(TMPT-f)を挙げることができる。

【0050】本発明の硬化性組成物をレジンセメントとして使用する場合、(e)成分として特に好ましいものは、平均粒径0.05~10μmの酸化ジルコニウムフィラー40~80重量部、平均粒径1~10μmの球形シリカフィラー10~30重量部および平均粒径1~30μmの有機複合フィラー10~30重量部の範囲で含有するフィラーである。さらに、ここで使用する酸化ジルコニウムは(b)成分に溶解しうる重合体、例えばPMMAやポリ酢酸ビニル(PVAc)などで被覆された平均粒径5~30μm、特に1~30μmのフィラーであることが好ましい。

【0051】本発明の第3の硬化性組成物において、

(a)、(b)および(c)成分の合計重量を基準にして、(a)成分が1~50重量%、(b)成分が1~98.99重量%および(c)成分が0.01~50重量%を占め、また(e)成分は(a)、(b)、(c)および(e)成分の合計重量を基準にして15~85重量%含有される。

【0052】さらに、本発明の硬化性組成物は、上記(d)および(e)成分の両方を含有することができる。(d)および(e)成分の両方を含有する本発明の硬化性組成物を本発明の第4の硬化性組成物という。

【0053】本発明の第4の硬化性組成物において、

(d)および(e)成分については、それぞれ第2および第3の硬化性組成物に相当する説明がそのまま適用されると理解されるべきである。

【0054】本発明の第4の硬化性組成物において、

(a)、(b)および(c)成分の合計重量を基準にして、(a)成分が1~50重量%、(b)成分が1~98.99重量%および(c)成分が0.01~50重量%を占め、(d)成分は(a)、(b)、(c)および(d)成分の合計重量を基準にして3~50重量%を占め、また(e)成分は(a)、(b)、(c)、(d)および(e)成分の合計重量を基準にして15~85重量%を占める。

【0055】本発明の第3および第4の硬化性組成物は、(e)成分を使用することによって容易に粘度を変化させることができ、37.5℃における粘度を100~30,000cPの範囲内に調整することができる。

しかし、第1もしくは第2の硬化性組成物とは取り扱い上異なる性質となる場合があるため、第3および第4の硬化性組成物に関しては、粘度による特定よりも(e)成分の重量範囲による特定の方が好ましい。

【0056】本発明の第1から第4の硬化性組成物は、

上記(a)から(e)成分を予め混合して歯質に適用す

ることができる。これらの成分の混合物が長期にわたり形態や性能が変化し、本発明の効果を損なう恐れがある場合には、各成分を単独であるいは任意の組み合わせで分割して保存し使用前に混合して硬化性組成物とすることができる。

【0057】硬化性組成物の保存の方法としては、例えば  $a/b$  ( $/d/e$ ) 成分の混合物と C 成分の 2 つに分割する場合、 $a/b$  ( $/d/e$ ) 成分の混合物と  $b$  ( $/d/e$ )  $/c$  成分の混合物に分割する場合が挙げられ、これらの混合物は別々の容器に入れられキットに収容されて製品として提供できる。また、(c) 成分が、例えば BPO ないしは CQ とアミンからなる 2 成分の場合には  $a/b/c$  (BPO ないしは CQ) ( $/d/e$ ) 成分の混合物と  $B$  ( $/d/e$ )  $/c$  (アミン、例えば N,N-ジメチル p-トルイジン (DMPT と略記)) 成分の混合物などを挙げるができる。また、(c) 成分の一部ないしは全部を、あらかじめ、硬化性組成物を歯面に塗布する際に使用する治具に含有させて、使用直前に (a)、(b)、(d) および (e) 成分と治具とを接

触させて硬化性組成物をその場で調製し、そのまま歯面に塗布することもできる。歯面に塗布する治具としては、筆、繊維球または布、スポンジ球またはスポンジ片などが好ましいものとして挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0058】すなわち、本発明によれば、本発明の硬化性組成物のいずれかを歯面に塗布する際に使用する治具に予め (c) 成分の 1 部または全部を含有せしめ、次いで (a)、(b)、場合により (d)、および場合により (c) 成分の 1 部を該治具と接触せしめて該治具上で該硬化性組成物を調製し、調製後速やかに歯面に塗布することを特徴とする硬化性組成物の塗布方法が同様に提供される。

【0059】この方法によって、例えば硬化性組成物を二つの容器に分割して使用直前に混合して用いる方法に比較して、手間が省け、また、容器から直接に硬化性組成物を必要量だけスポンジなどの治具に接触させることによって、混合容器などを用いずに経済的に使用することができる。本発明の硬化性組成物を歯質表面に適用させたのち、その上に歯科用修復レジンを用いることによって、歯の修復が有利に行なわれる。

【0060】さらに、本発明によれば、本発明の上記目的を達成するために、第 2 に、(a) 分子内に酸性基を有する重合性単量体 および (f) 有機溶媒および水含有有機溶媒よりなる群から選ばれる溶媒からなるプライマー組成物が提供される。

【0061】本発明のプライマー組成物または歯質表面処理剤は、エナメル質および象牙質の表面を同時に処理でき、かつ歯質に接着材を適用するに好適である。

【0062】本発明における歯質表面処理剤において、(a) 成分は分子内に酸性基を含有する重合性単量体で

ある。かかる単量体の重合性基としては、例えば (メタ) アクリロイル基、スチリル基、ビニル基、アリル基などを有するラジカル重合可能な不飽和基を挙げることができる。1 分子内にこれらの重合性基から選択される基が少なくとも 1 個含有していればよい (以下に記述する重合性単量体における重合性基は、すべてこれと同様に解釈されるべきである)。更に、これらの酸性基を含有する重合性単量体は、分子内にカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基、グリンジル基などの官能基を併せて含有することもできる。

【0063】かかる (a) 成分の重合性単量体としては、本発明の硬化性組成物について (a) 成分として例示したものと同一ものを例示できる。

【0064】本発明の歯質表面処理剤のうち、(f) 成分は有機溶媒もしくは水含有有機溶媒である。かかる有機溶媒としては (a) もしくは後述する (g) 成分を均一に溶解させるか、もしくは分散させるものを挙げることができ、さらに、水と混合できるものが特に好ましく用いられる。例えばメタノール、エタノール (EtOH)、プロパノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフラン (THF) などのエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類などを挙げるができる。歯髄への毒性や刺激性を考慮して、これらの有機溶媒のうち、エタノールやアセトンを用いることが特に好ましい。

【0065】また、(f) 成分は、上記のとおり、水を含有することができる。ここで使用できる水としては、例えば蒸留水、イオン交換水または生理食塩水などが挙げられ、特に蒸留水およびイオン交換水が好ましく用いられる。従って、(f) 成分の有機溶媒は水との混合物として使用できる。この場合、水とエタノールの混合溶液もしくは水とアセトンの混合溶液が特に好ましく用いられる。

【0066】本発明の歯質表面処理剤は、上記 (a) および (f) 成分の合計 100 重量部としたとき、(a) 成分を 0.1~30 重量部および (f) 成分を 70~99.9 重量部の範囲で含有することができる。さらに好ましくは、(a) 成分が 1~20 重量部および (f) 成分が 80~99 重量部の範囲で使用される。

【0067】本発明の歯質表面処理剤は、上記 (a) および (f) 成分の他に、さらに (g) 上記 (a) 成分と共重合可能な重合性単量体 および (c) 重合開始剤よりなる群から選ばれる少なくともいずれか一方を含有することができる。

【0068】上記 (g) 成分は、(a) 成分と共重合可能な重合性単量体である。かかる重合性単量体として特に制限はないが、例えば (メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、ネオペンチルグリコ-

ルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロバントリ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の脂肪族エステル類;エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート類;ブ10ロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナブロビレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート類;上記のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートおよびポリブ15ロビレングリコールジ(メタ)アクリレート類のどちらか一方の(メタ)アクリロイル基がメチル基およびエチル基などに置換されたモノ(メタ)アクリレート類;2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートまたは2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートまたは1,3,5-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートの付加物などのウレタン結合を有する(メタ)アクリレート類;ビスフェノールAにオキシエチレンを付加させた生成物にさらに(メタ)アクリル酸を縮合させた2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン類;スチレン、4-メチルスチレン、4-クロルメチルスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン誘導体類;酢酸ビニルなどを挙げることができる。これらの重合性単量体は単独でもしくは組み合わせて使用できる。

【0069】同様に、(g)成分として使用できる重合性単量体として、分子内に水酸基を含有する重合性単量体を挙げることができる。これらの重合性単量体としては、例えば(メタ)アクリロイル基を有する単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2または3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、1,2-または1,3-および2,3-ジヒドロキシプロパン(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジブロビレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの水酸基含有の(メタ)アクリレート類;メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイル-2,3-ジ20ヒドロキシプロピルアミン、N-(メタ)アクリロイル

-1,3-ジヒドロキシプロピルアミンなどの水酸基含有の(メタ)アクリルアミド類;2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート(メタクリレートの場合HPPM)、2-ヒドロキシ-3-ナフトキシプロピル(メタ)アクリレート(メタクリレートの場合HNPM)、1モルのビスフェノールAと2モルのグリシジル(メタ)アクリレート(メタクリレートの場合GMA)の付加反応生成物(メタクリレートの場合Bis-GMA)などのGMAと脂肪族もしくは芳香族ポリオール(フェノールを含む)との付加生成物などを挙げることができる。これらの重合性単量体は単独でもしくは組み合わせて使用できる。

【0070】また、上記(c)成分の重合開始剤については、本発明の硬化性組成物について記述した前記重合開始剤についての説明がそのまま適用されると理解されるべきである。

【0071】本発明の歯質表面処理剤において、

(a)、(f)、(g)および(c)成分の合計重量を基準にして、(a)成分が0.1~30重量%、(f)成分が70~99.9重量%、(g)成分が0~30重量%および(c)成分が0~20重量%であるのが好ましい。さらに好ましくは、(a)成分が0.1~20重量%、(f)成分が50~97.95重量%、(c)成分が0.05~15重量%および(g)成分が1~15重量%の範囲で使用される。

【0072】本発明の歯質表面処理剤は、上記(a)、(f)、(g)および(c)成分を予め混合して歯質に適用することができる。これらの成分の混合物が長期にわたり形態や性能が変化して本発明の効果を損なう恐れがある場合には、各成分を単独であるいは任意の組合せで分割して保存し使用前に混合して硬化性組成物とすることができる。

【0073】歯質表面処理剤の保存の方法として、例えばa/f/g成分の混合物とC成分の2つに分割する場合、a/f/g成分の混合物とf/c成分の混合物に分割する場合などがある。分割の方法はこれらの組み合わせに限定されるものではない。これらの混合物や成分を別々の容器に入れ、キットとして収容し製品として提供できる。本発明の歯質表面処理剤を歯質表面に適用した後、その上に歯科用修復レジンおよび/または歯質接着性硬化性組成物を適用することにより、歯の修復を有利に行なうことができる。

【0074】本発明の歯質表面処理剤と前記本発明の硬化性組成物との組合せでは、歯面に本発明の歯質表面処理剤を先ず施し、次いで本発明の硬化性組成物を適用する歯面の処理方法が提供される。かかる処理方法として、具体的に特に好ましい方法は次の2つの方法である。

【0075】第1の好ましい態様は、(a')4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはそ

10

20

30

40

50

の無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種 1~30重量%、(f')水含有エタノールおよび水含有アセトンよりなる群から選択される少なくとも1種 30~90重量%、(g')オキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート 1~20重量%および(c')芳香族スルフィン酸塩 1~20重量%からなるプライマー組成物を歯面に施し、次いで(a')4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種 1~30重量%、(b')2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、エリスリトール(メタ)アクリレートおよびビスフェノール類のポリエポキシ化合物のポリ(メタ)アクリレートよりなる群から選択される少なくとも1種 30~90重量%、(c')可視光増感剤であるd,l-カンファーキノンと、還元剤であるN-フェニルグリシン、N,N-ジアルキルアミノ安息香酸および芳香族スルフィン酸塩よりなる群から選択される少なくとも1種との組合せ 0.1~5重量%、および(d')分子内にオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート 3~20重量%、からなり、かつ37.5℃における粘度が100~30,000cP、好ましくは100~20,000cP、さらに好ましくは100~8,000cPの範囲内にある可視光硬化性組成物を適用することを特徴とする歯面の処理方法である。

【0076】第2の好ましい態様は、(a')4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種 1~30重量%、(f')水含有エタノールおよび水含有アセトンよりなる群から選択される少なくとも1種 30~90重量% および(g')オキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート 1~20重量%からなるプライマー組成物を歯面に施し、次いで(a')4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種 1~30重量%、(b')2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、エリスリトール(メタ)アクリレートおよびビスフェノール類のポリエポキシ化合物のポリ(メタ)アクリレートよりなる群から選択される少なくとも1種 10~60重量%、(c')d,l-カンファーキノン、有機過酸化物および無機酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種と、還元剤であるN-フェニルグリシン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエタノール-p-ト

ルイジン、N,N-アルキルアミノ安息香酸および芳香族スルフィン酸塩よりなる群から選択される少なくとも1種 0.1~10重量%、(d')分子内にオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート 10~60重量% および(e')平均粒径0.05~10μmの酸化ジルコニウムフィラー 40~80重量%、平均粒径1~10μmの球状シリカフィラー 10~30重量%および平均粒径1~30μmの有機質複合フィラー 10~30重量%のいずれかを含有するフィラーからなり、かつ37.5℃における粘度が100~30,000cPの範囲にある常温硬化性組成物を適用する歯面の処理方法である。

【0077】以下実施例により本発明をさらに詳述する。接着力の評価は、本発明の硬化性組成物をコンボジットレジン用のボンディング材として、またはレジセメントとして調製し、以下の方法で行った。

【0078】新鮮なウシ下顎前歯を抜去し、水中で凍結し保存したものを歯質サンプルとして使用した。解凍した牛歯をエナメル質および象牙質が露出するように回転式研磨機ECOMET-III (BUEHLER製)で注水、指圧下で耐水エメリー紙#600番まで研削し、平滑な面を得た。研削した牛歯を一度気銃にて水分を除去して、直ちに接着面積を規定するための直径5.1mmの円孔のあいたセロハンテープを張り付け、再度水中に浸漬した。水中に最低1分間浸漬した牛歯を取り出し、接着面を綿球で軽く水分をぬぐい取った。この表面にはまだ水分がかなり残っており、湿潤表面として接着試験に使用した。

【0079】

①コンボジットレジン用ボンディング材としての応用  
本発明の硬化性組成物をスポンジ(スーパーボンドC&B付属品、サンメディカル製)にて塗布して、気銃にて軽くエアを約5秒間吹きかけた。可視光照射器(Translux CL, Kulzer)にて20秒間光照射して本発明の硬化性組成物を硬化させた。片面に粘着材のついた内径5.1mmの厚紙を置いて固定し、この穴にコンボジットレジン(Silux Plus, 3M)を充填して、厚さ50μmのポリエステルフィルムで覆った。このフィルムの上から可視光照射器(Translux CL, Kulzer)にて40秒間光照射してコンボジットレジンを硬化させた後、フィルムを剥がし、メタファースト(サンメディカル)にてアクリル棒を植立して15分間静置した。

【0080】②レジセメントとしての応用

本発明の第3の硬化性組成物において、液成分と粉成分に分けて保存して両者を使用直前にダッペングラス中で混和するか、または練和紙上で十分に練和して接着規定面に塗布してアクリル棒を植立させ、15分間静置した。

【0081】上記の①または②の方法によって作製したサンプルを37℃の水中に24時間浸漬した後、引っ張

り接着試験（クロスヘッドスピード2mm/min）を行った。

【0082】歯質とコンポジットレジンとの界面の隙間（ギャップ）の測定は、以下の方法で行った。ただし、レジンセメントの場合は測定しなかった。

【0083】歯質と修復物との封鎖性を確認するため、解凍した牛歯をエナメル質および象牙質が露出するように回転式研磨機ECOMET-III（BUEHLER製）を用いて注水、指圧下で耐水エメリー紙#600まで研削し平滑な面を得た。φ3×3mmの窩洞を注水下でダイヤモンドポイントを用いて形成した。本発明の硬化性組成物をスポンジを用いて窩洞内の表面に塗布して軽くエアブローして窩洞上部から可視光照射器（Translux CL, Kulzer）にて20秒間光照射して硬化させた。さらにコンポジットレジンを充填して同様に40秒間光照射して硬化させた。表面を#600まで注水下で研磨して平滑にした後、塩基性フクシン水溶液中に1分間浸漬して水洗した。気銃にて乾燥した状態で隙間（ギャップ）を光学顕微鏡にて観測し、さらにギャップの生じた部分に認められる着色を目視にて確認し、隙間の有無を判定した。

【0084】硬化性組成物の粘度は1.0ccの硬化性組成物を使用し、37.5℃においてE型粘度計（東京計器）を用いて測定した。

【0085】

【実施例】

【0086】実施例1

コンポジットレジン用のボンディング材としての本発明の硬化性組成物は、以下のように調製した。58.5重量部の2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）、35重量部のVR90（昭和高分子）、6.5重量部の4-METおよび0.5重量部のd,1-カンファ-キノン（CQ）からなる溶液を調製し、遮光された滴下ボトルに入れた。別にスーパーボンドDライナープラス付属のスポンジチップS（φ2×3mm）0.3重量部と0.5重量部のN-フェニルグリシン（NPG）をポリ袋に入れてよく振とうし、スポンジチップにNPGを含有させた。ダッペンディッシュ中に滴下ボトルから溶液を1滴とり、NPGを含有させたスポンジチップ1個に溶液を染み込ませてそのまま歯質表面に塗布した。接着試験を行った結果、象牙質に対する接着強さは76±38kgf/cm<sup>2</sup>であり、ギャップの形成は認められなかった。

【0087】モノマー成分と重合開始剤成分であるNPGを上記のように分割することによって、本発明の硬化性組成物は長期にわたって形態変化せずに保存可能であった。しかも、分割保存し使用直前に混合してから塗布してきた従来の方法と比較して接着操作が簡単で作業時間が短かった。

【0088】実施例2

コンポジットレジン用ボンディング材としての本発明の

硬化性組成物として、45.5重量部のHEMA、35重量部のVR90、6.5重量部のトリエチレングリコールジメタクリレート（3G）、6.5重量部の2,2-ビス（4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル）プロパン（2.6E、新中村化学）、6.5重量部の4-MET、0.5重量部のCQおよび0.5重量部のNPGを混合して溶解した。調製直後に使用して接着試験を行った結果、象牙質に対する接着強さは99±49kgf/cm<sup>2</sup>であり、ギャップの形成は認められなかった。NPGを溶解した溶液は調製後約1日でゲル化して使用不能となった。

【0089】実施例3

コンポジットレジン用ボンディング材としての本発明の硬化性組成物として、52.5重量部のHEMA、12.5重量部のVR90、7.5重量部の3G、7.5重量部の2.6E、7.5重量部の4-MET、12.5重量部のポリ酢酸ビニル（PVAc）、0.5重量部のCQおよび0.5重量部のNPGを混合して溶解した。調製直後に使用して接着試験を行った結果、象牙質に対する接着強さは77±18kgf/cm<sup>2</sup>であり、ギャップの形成は認められなかった。

【0090】実施例4

本発明の硬化性組成物として、実施例2における4-METを4-METAに変更したものを使用した（粘度：280cP）。その結果、象牙質に対する接着強さが78±18kgf/cm<sup>2</sup>であり、ギャップの形成は認められなかった。

【0091】実施例5

レジンセメントとしての本発明の硬化性組成物は、液成分：60重量部のHEMA、30重量部の2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート（HPPM）、4重量部の4-MET、5重量部のN-メタクリロイル5-アミノサリチル酸（5-MASA）および1重量部の過酸化ベンゾイル（BPO）、粉成分：10重量%のPMMAで被覆した酸化ジルコニウムフィラー（ZrO<sub>2</sub>、平均粒径2μm）を60重量部、平均粒径5μmの球形シリカフィラー（SiO<sub>2</sub>）を20重量部、平均粒径0.04μmのシリカフィラーをトリメチロールプロパントリメタクリレート（TMPT）で予め重合被覆して粉碎した平均粒径20μmの有機複合フィラー（TMPT-f）を20重量部および2重量部のNPGからなるものを使用した。練和紙上で0.09重量部の液成分と0.13重量部の粉成分を混ぜ合わせて練和した。練和開始から1分間経過したものを接着試験に使用した。その結果、象牙質に対する接着強さは57±22kgf/cm<sup>2</sup>であった。

【0092】実施例6

実施例5において、液成分のHPPMの代わりにTMPTを使用した他は、実施例5と同様に行った。その結果、象牙質に対する接着強さは42±20kgf/cm<sup>2</sup>

であった。

【0093】実施例7

実施例5において、液成分のHPPMの代わりに2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート1モルとHEMA2モルの付加反応物(UDMA)を使用した他は、実施例5と同様に行った。その結果、象牙質に対する接着強さは $6.9 \pm 2.5 \text{ kgf/cm}^2$ であった。

【0094】実施例8

実施例5において、液成分のHPPMの代わりにVR90を使用した他は、実施例5と同様に行った。その結果、象牙質に対する接着強さは $4.0 \pm 0.8 \text{ kgf/cm}^2$ であった。

【0095】実施例9

実施例5において、液成分のHPPMの代わりに3Gを使用し、粉剤中のNPGを1重量部に変更した他は、実施例5と同様に行った。その結果、象牙質に対する接着強さは $5.0 \pm 0.9 \text{ kgf/cm}^2$ であった。

【0096】実施例10

3重量%の塩化第二鉄を含む10重量%クエン酸水溶液でエッチングして水洗後、綿球にて水分を除去した象牙質表面に、実施例9で調製した硬化性組成物を使用して同様に行った。その結果、象牙質に対する接着強さは $10.7 \pm 1.5 \text{ kgf/cm}^2$ と著しく高い値であった。

【0097】

【表1】

表 1

No	硬化性組成物の成分 (重量部)					粘度 (cP)	接着強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	GAP
	A	B	C	D	E			
1	4-MET	HEMA VR90	CQ NPG	—	—	180	76±38	なし
2	4-MET	HEMA VR90	CQ NPG	3G 2.6E	—	230	99±49	なし
3	4-MET	HEMA VR90	CQ NPG	3G 2.6E	PVAc	860	77±18	なし
4	4-META	HEMA VR90	CQ NPG	3G 2.6E	—	280	78±18	なし
5	4-MET 5-MASA	HEMA HPPM	BPO NPG	—	ZrO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> TMPT・f	5300	57±22	—
6	4-MET 5-MASA	HEMA	BPO NPG	TMPT	ZrO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> TMPT・f	7800	42±20	—
7	4-MET 5-MASA	HEMA	BPO NPG	UDMA	ZrO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> TMPT・f	7000	69±25	—
8	4-MET 5-MASA	HEMA VR90	BPO NPG	—	ZrO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> TMPT・f	9500	40±8	—
9	4-MET 5-MASA	HEMA	BPO NPG	3G	ZrO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> TMPT・f	7200	50±9	—
10	4-MET 5-MASA	HEMA	BPO NPG	3G	ZrO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> TMPT・f	7900	107±15 (エッチング)	—

【0098】本発明のプライマーを面積規定した表面にスポンジ（スーパーボンドC&B付属品、サンメディカル製）にて塗布して30秒間静置した。気銃にてエアを約5秒間吹きかけ、余分の液を除去して処理表面を作製した。この処理表面に接着材として、実施例2または実施例9に記載の硬化性組成物を用いて接着した。実施例2に記載の硬化性組成物にはコンポジットレジン用ボンディング材として、また実施例9はレジンセメントとして使用して接着試験を行った。

【0099】象牙細管の開口状態の観察は次の手順で行った。すなわち、接着力の評価方法において、本発明の

40 歯質表面処理剤を研削した象牙質表面に塗布した後エアを吹きかけ余分の液を除去した際の象牙質表面を光学顕微鏡で観察し、象牙細管の開口状態を観察した。

#### 【0100】実施例11

50 歯質表面処理剤として、20重量部の4-METおよび80重量部のエタノール（EtOH）溶液を使用し、実施例2に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、接着強さはエナメル質で65±8kgf/cm<sup>2</sup>、象牙質で73±15kgf/cm<sup>2</sup>であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は



認められなかった。また、ギャップの形成は認められなかった。

#### 【0101】実施例12

歯質表面処理剤として、20重量部の4-MET、蒸留水(H<sub>2</sub>O)20重量部および80重量部のEtOHの溶液を使用し、実施例2に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、接着強さはエナメル質で $96 \pm 20 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $101 \pm 20 \text{ kgf/cm}^2$ であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。また、ギャップの形成は認められなかった。

#### 【0102】実施例13

歯質表面処理剤として、15重量部の4-MET、5重量部のN-メタクリロイル-5-アミノサリチル酸(5-MASA)、20重量部のH<sub>2</sub>Oおよび80重量部のEtOHの溶液を使用し、実施例2に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、エナメル質で $64 \pm 24 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $90 \pm 28 \text{ kgf/cm}^2$ の接着強さであった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。また、ギャップの形成は認められなかった。

#### 【0103】実施例14

歯質表面処理剤として、20重量部の4-META、42.5重量部のH<sub>2</sub>Oおよび37.5重量部のEtOHの溶液を使用し、実施例2に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、接着強さはエナメル質で $93 \pm 18 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $111 \pm 23 \text{ kgf/cm}^2$ であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。また、ギャップの形成は認められなかった。

#### 【0104】実施例15

歯質表面処理剤として、10重量部の4-MET、40重量部のEtOH、45重量部のH<sub>2</sub>O、5重量部のノナエチレングリコールジメタクリレート(9G)からなる溶液を使用し、実施例2に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、接着強さはエナメル質で $70 \pm 12 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $83 \pm 7 \text{ kgf/cm}^2$ であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。また、ギャップの形成は認められなかった。

#### 【0105】実施例16

歯質表面処理剤として、10重量部の4-MET、40重量部のEtOH、45重量部のH<sub>2</sub>O、5重量部のポリエチレングリコールジメタクリレート(23G)からなる溶液を使用し、実施例9に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定

した。その結果、接着強さはエナメル質で $102 \pm 18 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $109 \pm 33 \text{ kgf/cm}^2$ であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。

#### 【0106】実施例17

歯質表面処理剤として、10重量部の4-META、5重量部の5-MASA、40重量部のEtOH、40重量部のH<sub>2</sub>O、5重量部の23Gからなる溶液を使用し、実施例9に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、接着強さはエナメル質で $108 \pm 32 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $110 \pm 37 \text{ kgf/cm}^2$ であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。

#### 【0107】実施例18

歯質表面処理剤として、20重量部の4-MET、20重量部のEtOH、70重量部のH<sub>2</sub>Oおよび0.05重量部のCQからなる溶液を使用し、実施例2に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、接着強さはエナメル質で $51 \pm 26 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $62 \pm 18 \text{ kgf/cm}^2$ であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。また、ギャップの形成は認められなかった。

#### 【0108】実施例19

歯質表面処理剤として、5重量部の4-MET、45重量部のEtOH、48重量部のH<sub>2</sub>O、2重量部の3G、0.05重量部のCQおよび0.1重量部のN,N-ジエチルアミン安息香酸(DEABA)からなる溶液を使用し、実施例2に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、接着強さはエナメル質で $44 \pm 14 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $51 \pm 14 \text{ kgf/cm}^2$ であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。また、ギャップの形成は認められなかった。

#### 【0109】実施例20

歯質表面処理剤として、10重量部の4-MET、40重量部のEtOH、45重量部のH<sub>2</sub>O、5重量部の9Gおよび0.05重量部のCQからなる溶液を使用し、実施例2に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、接着強さはエナメル質で $93 \pm 8 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $113 \pm 13 \text{ kgf/cm}^2$ であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。また、ギャップの形成は認められなかった。

#### 【0110】実施例21

歯質表面処理剤として、10重量部の4-MET、40重量部のEtOH、45重量部のH<sub>2</sub>O、5重量部の9

G、0.05重量部のCQおよび5重量部のNPGからなる溶液を使用し、実施例2に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、接着強さはエナメル質で $70 \pm 10 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $87 \pm 21 \text{ kgf/cm}^2$ であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。また、ギャップの形成は認められなかった。

#### 【0111】実施例22

歯質表面処理剤として、10重量部の4-META、40重量部のEtOH、48重量部のH<sub>2</sub>O、5重量部の9Gおよび0.05重量部のCQからなる溶液を使用し、実施例2に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、接着強さはエナメル質で $89 \pm 15 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $99 \pm 11 \text{ kgf/cm}^2$ であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。また、ギャップの形成は認められなかった。

#### 【0112】実施例23

歯質表面処理剤として、20重量部の4-MET、65重量部のEtOHおよび15重量部のH<sub>2</sub>Oからなる溶液と、85重量部H<sub>2</sub>O、10重量部のEtOHおよび5重量部のベンゼンスルフィン酸ナトリウム(BSN

a)からなる溶液を使用直前に等量で混合して使用し、実施例9に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、接着強さはエナメル質で $118 \pm 38 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $115 \pm 19 \text{ kgf/cm}^2$ であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。

#### 【0113】実施例24

歯質表面処理剤として、20重量部の4-META、60重量部のEtOH、15重量部のH<sub>2</sub>Oおよび5重量部の23Gからなる溶液と、5重量部のp-トルエンスルフィン酸ナトリウム(pTSNa)、10重量部のEtOH、80重量部のH<sub>2</sub>Oおよび5重量部の23Gからなる溶液を使用直前に等量で混合して使用し、実施例2に記載の硬化性組成物を使用してエナメル質および象牙質に対する接着強さを測定した。その結果、接着強さはエナメル質で $129 \pm 27 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質で $128 \pm 16 \text{ kgf/cm}^2$ であった。象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。また、ギャップの形成は認められなかった。

#### 【0114】

#### 【表2】

表2

No	プライマー組成物成分 (重量部)				硬化性組成物	象牙細管の開口	接着強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	GAP
	F	G	H	J				
11	4-MET	EtOH	—	—	実施例2	なし	E: 65±8 D: 73±15	なし
12	4-MET	H <sub>2</sub> O EtOH	—	—	実施例2	なし	E: 96±20 D: 101±20	なし
13	4-MET 5-MASA	H <sub>2</sub> O EtOH	—	—	実施例2	なし	E: 64±24 D: 90±28	なし
14	4-META	H <sub>2</sub> O EtOH	—	—	実施例2	なし	E: 93±18 D: 111±23	なし
15	4-MET	H <sub>2</sub> O EtOH	9G	—	実施例2	なし	E: 70±12 D: 83±7	なし
16	4-MET	H <sub>2</sub> O EtOH	23G	—	実施例9	なし	E: 102±18 D: 109±33	—
17	4-META	H <sub>2</sub> O EtOH	23G	—	実施例9	なし	E: 108±32 D: 110±37	—
18	4-MET	H <sub>2</sub> O EtOH	—	CQ	実施例2	なし	E: 51±26 D: 62±18	なし
19	4-MET	H <sub>2</sub> O EtOH	3G	CQ DEABA	実施例2	なし	E: 44±14 D: 51±14	なし
20	4-MET	H <sub>2</sub> O EtOH	9G	CQ	実施例2	なし	E: 93±8 D: 113±13	なし
21	4-MET	H <sub>2</sub> O EtOH	9G	CQ NPG	実施例2	なし	E: 70±10 D: 87±21	なし
22	4-META	H <sub>2</sub> O EtOH	9G	CQ	実施例2	なし	E: 89±15 D: 99±11	なし
23	4-MET	H <sub>2</sub> O EtOH	—	BSNa	実施例9	なし	E: 118±38 D: 115±19	なし
24	4-MET 5-MASA	H <sub>2</sub> O EtOH	23G	pTNa	実施例2	なし	E: 129±27 D: 128±16	なし

## 【0115】比較例1

コンポジットレジン用ボンディング材としての実施例1において、HEMAとVR90を使用せずに、メタクリル酸メチル(MMA)とUDMAを使用した。その結果、試験サンプルを水中に浸漬している間に剥離していた。

## 【0116】比較例2

コンポジットレジン用ボンディング材としての実施例3において、HEMAとVR90を使用せずに、MMAとUDMAを使用した(粘度: 230cP)。その結果、試験サンプルを水中に浸漬している間に剥離していた。

## 50 【0117】比較例3

コンポジットレジン用ボンディング材としての実施例3において、重合開始剤(C)成分としてCQとNPGを使用しない溶液(粘度:230cP)を使用した。その結果、試験サンプルを水中に浸漬している間に剥離していた。

#### 【0118】比較例4

コンポジットレジン用ボンディング材としての実施例3において、分子内に酸性基を含有する重合性単量体

(A)成分を使用しない溶液(粘度:230cP)を使用した。その結果、ギャップの形成は認められなかったが、象牙質に対する接着強さは $23 \pm 13 \text{ kgf/cm}^2$ と著しく低かった。

#### 【0119】比較例5

レジンセメントとしての実施例5において、分子内に酸性基を含有する重合性単量体(B)成分としてHEMA\*

\*およびHPPMを使用せずに、代わりにUDMAを使用した。その結果、試験サンプルを水中に浸漬している間に剥離していた。

#### 【0120】比較例6

レジンセメントとしての実施例6において、重合開始剤(c)成分を使用しないで接着試験を行った。その結果、硬化性組成物が硬化せずに試験サンプルを水中に浸漬している間に剥離していた。

#### 【0121】比較例7

レジンセメントとしての実施例9において、分子内に酸性基を含有する重合性単量体(A)成分を使用しないで接着試験を行った。その結果、象牙質に対する接着強さは $38 \pm 21 \text{ kgf/cm}^2$ と低かった。

#### 【0122】

【表3】

表3

No	硬化性組成物の成分 (重量部)					粘度 (cP)	接着強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	GAP
	A	B	C	D	E			
1	4-MET	—	CQ NPG	MMA UDMA	—	120	0	あり
2	4-MET	—	CQ NPG	3G 2.6E MMA UDMA	PVAc	230	0	あり
3	4-MET	HEMA VR90	—	3G 2.6E	PVAc	230	0	あり
4	—	HEMA VR90	CQ NPG	9G 2.6E	PVAc	230	23±13	なし
5	4-MET 5-MASA	—	BPO NPG	UDMA	ZrO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> TMPT·f	7900	0	—
6	4-MET 5-MASA	HEMA	—	TMPT	ZrO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> TMPT·f	7600	硬化せず	—
7	— 5-MASA	HEMA	BPO NPG	3G	ZrO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> TMPT·f	7700	38±21	—

#### 【0123】比較例8

歯質表面処理剤として、実施例11で示した組成のうちから分子内に酸性基を含有する重合性単量体としての4-METを使用しないで実施例11と同様に接着試験を行った結果、エナメル質では接着サンプルは水中浸漬中に剥離しており、象牙質では $20 \pm 8 \text{ gf/cm}^2$ と実

施例11と比較して大きく低下し、ギャップの形成が認められた。

#### 【0124】比較例9

歯質表面処理剤として、実施例11で示した組成のうちから有機溶媒としてのEtOHを使用しない場合は4-METが固体であるので溶液はできず、接着試験ができ

なかった。

#### 【0125】比較例10

歯質表面処理剤として、実施例15で示した組成のうちから有機溶媒としてのEtOHを使用しないで溶液を調製したが、4-METが溶解しなかったので、接着試験ができなかった。

#### 【0126】比較例11

歯質表面処理剤のかわりに、市販のトータルエッチング剤を使用して水洗せずにエアにて乾燥させ、実施例11に従って接着試験を行った。トータルエッチング剤として、スーパーボンドC&B（サンメディカル製）付属の歯質表面処理剤（グリーン）を使用した結果、象牙質への処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管はほとんど全て開口していた。また、エナメル質および象牙質ともに試験サンプルの水中脱落であり、全く接着していなかった。

#### 【0127】比較例12

歯質表面処理剤のかわりに、市販のスーパーボンドDライナープラス（サンメディカル製）付属のプライマーを使用し、実施例11に従って接着試験を行った。その結果、エナメル質に対しては $48 \pm 21 \text{ kgf/cm}^2$ 、象牙質に対しては $53 \pm 19 \text{ gf/cm}^2$ と低かった。処理後の光学顕微鏡による象牙細管の観察では、細管の開口は認められなかった。また、ギャップの形成は認められなかった。

#### 【0128】比較例13

歯質表面処理剤として、実施例18で示した組成のうちから分子内に酸性基を含有する重合性単量体としての4-METを使用しないで実施例18と同様に接着試験を行った結果、エナメル質では接着サンプルは水中浸漬中に剥離しており、象牙質では $18 \pm 10 \text{ gf/cm}^2$ と実施例18と比較して大きく低下した。

#### 【0129】比較例14

歯質表面処理剤として、実施例18で示した組成のうちから有機溶媒としてのEtOHを使用しないで溶液の剥離を試みたが、液が相分離を起こして調製できなかった。

#### 【0130】比較例15

歯質表面処理剤として、実施例20で示した組成のうちから重合開始剤としてのCQを使用しないで実施例20と同様の接着試験を行った結果、エナメル質で $70 \pm 12 \text{ gf/cm}^2$ 、象牙質では $83 \pm 7 \text{ gf/cm}^2$ であり実施例20と比較して低下した。

#### 【0131】比較例16

歯質表面処理剤として、実施例16で示した組成のうちから分子内に酸性基を含有する重合性単量体としての4-METを使用しないで実施例16と同様に接着試験を行った結果、エナメル質では接着サンプルは水中浸漬中に剥離しており、象牙質では $52 \pm 13 \text{ gf/cm}^2$ と実施例16と比較して大きく低下した。

#### 【0132】

#### 【表4】

表 4

No	プライマー組成物成分 (重量部)				硬化性組成物	象牙細管の開口	接着強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )	GAP
	F	G	H	J				
8	—	EtOH	—	—	実施例2	なし	E: 0 D: 20±8	あり
9	4-MET	—	—	—	実施例2	—	使用不能	—
10	4-MET	—	9G	—	実施例2	—	溶解しない	—
11	スーパーボンドC&B 表面処理剤グリーン (水洗せず)				実施例2	あり	E: 0 D: 0	あり
12	スーパーボンドDライナープラス プライマー				実施例2	なし	E: 48±21 D: 53±19	あり
13	—	H <sub>2</sub> O EtOH	—	CQ	実施例2	なし	E: 0 D: 18±10	あり
14	4-MET	—	—	CQ	—	—	溶解不能	—
15	4-MET	H <sub>2</sub> O EtOH	9G	—	実施例2	なし	E: 70±12 D: 83±7	—
16	—	H <sub>2</sub> O EtOH	23G	—	実施例9	なし	E: 0 D: 52±13	—

## 【0133】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、エッチングやプライマー処理を行わずとも研削した象牙質に対して良好な接着強さを発揮し、さらに隙間のない接着ができることから、歯髄に対する刺激が極めて少なく、しかも簡便な操作で短時間に接着歯科治療ができる。さらに本発明の硬化性組成物は、湿润状態の象牙質に対しても高い\*

\* 接着強さを示すことから、実際の臨床的な使用にあたって安定した性能を発揮する。本発明において、使用する治具や容器などに硬化性組成物の構成成分の一部を予め含有させておくことによって、保存安定性や操作性などを損なわずに必要な量だけ硬化性組成物を使用できる操作方法を提供する。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 晴美  
滋賀県守山市古高町571-2 サンメディ  
カル株式会社内

(72)発明者 馬場 剛志  
滋賀県守山市古高町571-2 サンメディ  
カル株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第2区分  
 【発行日】平成13年2月13日(2001. 2. 13)

【公開番号】特開平7-97306  
 【公開日】平成7年4月11日(1995. 4. 11)  
 【年通号数】公開特許公報7-974  
 【出願番号】特願平6-179911  
 【国際特許分類第7版】

A61K 6/00  
 A61L 24/00  
 C09D 4/00 PDQ  
 C09J 4/00 JBG

【F I】

A61K 6/00 A  
 A61L 25/00 A  
 C09D 4/00 PDQ  
 C09J 4/00 JBG

【手続補正書】

【提出日】平成11年8月2日(1999. 8. 2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A1) (a) 分子内に酸性基を有する重合性単量体、(b) 分子内に水酸基を有する重合性単量体 および (c) 下記式(I)

【化1】ここで、 $R^1$  および  $R^2$  は互いに独立に水素原子であるかあるいは官能基もしくは置換基を有していてもよいアルキル基でありそして  $R^3$  は水素原子または金属原子である、で表されるアミン化合物を含有する重合開始剤からなりそしてこれらの (a)、(b) および (c) 成分の合計重量を基準にして、(a) 成分が1~50重量%、(b) 成分が1~98.99%および (c) 成分が0.01~50重量%を占め、そして (B) 37.5℃における粘度が100~30,000 cPの範囲内にある、ことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 (d) 前記 (a) 成分および (b) 成分と共重合可能な他の重合性単量体をさらに含有しそしてこの (d) 成分は (a)、(b)、(c) および (d) 成分の合計重量を基準にして3~50重量%含有される請求項1の硬化性組成物。

【請求項3】 (e) フィラーをさらに含有しそしてこの (e) 成分は (a)、(b)、(c) および (e) 成分の合計重量を基準にして15~85重量%含有される請求項1の硬化性組成物。

【請求項4】 (e) フィラーをさらに含有しそしてこ

の (e) 成分は (a)、(b)、(c)、(d) および (e) 成分の合計重量を基準にして15~85重量%含有される請求項2記載の硬化性組成物。

【請求項5】 上記 (a) 成分がカルボン酸基、リン酸基、チオリン酸基、スルホン酸基およびスルフィン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の酸性基を分子内に含有する請求項1の硬化性組成物。

【請求項6】 上記 (b) 成分が少なくとも0.5 g/100 ccの水への溶解度を有する請求項1の硬化性組成物。

【請求項7】 上記アミン化合物がN-フェニルグリシン、N-トリルグリシンまたはN-(3-メタクロイルオキシプロピル)フェニルグリシンである請求項1の硬化性組成物。

【請求項8】 上記 (c) 成分が、上記式(I)で表される化合物の他に、さらに有機過酸化化物、無機過酸化化物、アルキルボラン、アルキルボランの部分酸化物、 $\alpha$ -ジケトン化合物、有機アミン化合物、有機スルフィン酸、有機スルフィン酸塩、無機硫黄化合物およびバルビツール酸類よりなる群から選ばれる1種または2種以上を含有する請求項1の硬化性組成物。

【請求項9】 上記 (c) 成分が、上記式(I)で表される化合物の他にさらに有機過酸化化物または無機過酸化物を含有する請求項1の硬化性組成物。

【請求項10】 上記 (c) 成分が上記式(I)で表される化合物の他に、さらにアルキルボランまたはアルキルボランの部分酸化物を含有する請求項1の硬化性組成物。

【請求項11】 上記 (c) 成分が上記式(I)で表される化合物の他に、さらに光重合開始剤を含有する請求



項1の硬化性組成物。

【請求項12】 37.5℃における粘度が100～8,000cPの範囲にある請求項1の硬化性組成物。

【請求項13】 上記(e)成分が平均粒径0.05～10μmの酸化ジルコニウムフィラーでありそしてこれを40～80重量%で含有するか、上記(c)成分が平均粒径1～10μmの球状シリカフィラーでありそしてこれを10～30重量%で含有するかあるいは上記

(e)成分が平均粒径1～30μmの有機質複合フィラーでありそしてこれを10～30重量%で含有する請求項3または4の硬化性組成物。

【請求項14】 (a)分子内に酸性基を有する重合性単量体および(f)有機溶媒または水含有有機溶媒よりなるプライマー組成物と、請求項1～4いずれかの硬化性組成物とからなる歯科用接着材キット。

【請求項15】 プライマー組成物が、(a)成分と(f)成分の合計重量を基準として(a)成分が0.1ないし30重量%でありそして(f)成分が70～99.9重量%である請求項15の歯科用接着材キット。

【請求項16】 (a)分子内に酸性基を有する重合性単量体、(f)有機溶媒または水含有有機溶媒および(c)重合開始剤よりなるプライマー組成物と、請求項1～4いずれかに記載の硬化性組成物とからなる歯科用接着材キット。

【請求項17】 プライマー組成物が(a)、(f)および(c)成分の合計重量を基準にして、(a)成分が0.1～20重量%、(f)成分が50～97.95重量%および(c)成分が0.05～15重量%である請求項16の歯科用接着材キット。

【請求項18】 (a)分子内に酸性基を有する重合性単量体、(g)上記(a)成分と共重合可能な重合性単量体、(f)有機溶媒または水含有有機溶媒および(c)重合開始剤よりなるプライマー組成物と、請求項1～4いずれかの硬化性組成物とからなる歯科用接着材キット。

【請求項19】 プライマー組成物が(a)、(f)、(g)および(c)成分の合計重量を基準にして、(a)成分が0.1～20重量%、(f)成分が50～97.95重量%、(g)成分が1～15重量%および(c)成分が0.05～15重量%である請求項18の歯科用接着材キット。

【請求項20】 (a') 4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種 1～30重量%、(f') 水含有エタノールおよび水含有アセトンよりなる群から選択される少なくとも1種 30～90重量%、(g') オキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート1～20重量%および(c') 芳香族スルフィン酸塩 1～20重量%からなるプライマー組成物と

(a') 4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種 1～30重量%、(b') 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、エリスリトール(メタ)アクリレートおよびビスフェノール類のポリエポキシ化合物のポリ(メタ)アクリレートよりなる群から選択される少なくとも1種 30～90重量%、(c') 可視光増感剤であるd,1-カンファーキノンと、還元剤であるN-フェニルグリシン、N,N-ジアルキルアミノ安息香酸および芳香族スルフィン酸塩よりなる群から選択される少なくとも1種との組合せ 0.1～5重量%、および(d') 分子内にオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート 3～20重量%からなり、かつ37.5℃における粘度が100～30,000cPの範囲内にある可視光硬化性組成物とからなる歯科用接着材キット。

【請求項21】 (a') 4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種 1～30重量%、(f') 水含有エタノールおよび水含有アセトンよりなる群から選択される少なくとも1種 30～90重量%および(g') オキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート 1～20重量%からなるプライマー組成物と(a') 4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種 1～30重量%、(b') 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、エリスリトール(メタ)アクリレートおよびビスフェノール類のポリエポキシ化合物のポリ(メタ)アクリレートよりなる群から選択される少なくとも1種 10～60重量%、(c') d,1-カンファーキノン、有機過酸化物および無機酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種と、還元剤であるN-フェニルグリシン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエタノール-p-トルイジン、N,N-アルキルアミノ安息香酸および芳香族スルフィン酸塩よりなる群から選択される少なくとも1種 0.1～10重量%、(d') 分子内にオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート 10～60重量%および(e') 平均粒径0.05～10μmの酸化ジルコニウムフィラー 40～80重量%、平均粒径1～10μmの球状シリカフィラー 10～30重量%および平均粒径1～30μmの有機質複合フィラー 10～30重量%のいずれかを含有するフィラーからなり、かつ37.5℃における粘度が100～30,000cPの範囲にある常温硬化性組成物と

らなる歯科用接着材キット。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 硬化性組成物および接着材キット

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、歯牙に対して簡単な操作で接着できる硬化性組成物および接着材キットに関する。さらに詳しくは、歯牙などの表面コーティング材の修復もしくはPMMA系レジン、レジンセメント、コンポジットレジンなどの歯科用修復レジンの修復に有利に用いられる硬化性組成物およびそれをプライマー組成物と共に含有する接着材キットに関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【発明が解決すべき課題】本発明の目的は、歯牙、特に象牙質に対して簡便な接着操作で、しかも湿潤した条件においても隙間なく接着できる硬化性組成物を提供することにある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明の他の目的は、酸エッチングやプライマー処理を行わずとも象牙質に対して接着性を有し、同時に接着材自体が高い粘性とベタつきを有するため接着界面に隙間を生じさせない利点を有する、簡単な操作で隙間なく接着できる硬化性組成物を提供することにある。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明のさらに他の目的は、歯牙に対して簡便な接着操作で表面処理ができる歯質表面処理剤であるプライマー組成物であって、エナメル質と象牙質を同時に表面処理することができ、しかも水洗などの操作を

行う必要もなく、従って歯科医師の治療にかかっていた手間を少なくでき、そして患者への痛みをなくすることができるプライマー組成物と本発明の上記硬化性組成物との組合せからなる歯科用接着材キットを提供することにある。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】削除

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的および利点は、以下に詳述する本発明の硬化性組成物および歯科用接着材キットによって達成される。まず、硬化性組成物について説明する。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】本発明の硬化性組成物において、(c)成分は、下記式(1)

【化3】ここで、 $R^1$ および $R^2$ は互いに独立に水素原子であるかあるいは官能基もしくは置換基を有していてもよいアルキル基でありそして $R^3$ は水素原子または金属原子である、で表されるアミン化合物を含有する重合開始剤である。かかる重合開始剤は、上記アミン化合物の他に、有機過酸化物、無機過酸化物、アルキルボラン、アルキルボランの部分酸化物、 $\alpha$ -ジケトン化合物、有機アミン化合物、有機スルフィン酸、有機スルフィン酸塩、無機硫黄化合物およびバルビツール酸類よりなる群から選ばれる1種または2種を、さらに含有することができる。これらの重合開始剤は、便宜上、常温化学重合タイプ、光重合タイプ、またはこれらの複合したデュアルタイプなどが挙げられる。常温化学重合タイプで使用する過酸化物（重合開始剤）としては、例えばジアセチルベルオキシド、ジプロピルベルオキシド、ジブチルベルオキシド、ジカプリルベルオキシド、ジラウリルベルオキシド、ジラウリルベルオキシド、過酸化ベンゾイル(BPO)、 $p, p'$ -ジクロロベンゾイルベルオキシド、 $p, p'$ -ジメトキシベンゾイルベルオキシド、 $p, p'$ -ジメチルベンゾイルベルオキシド、 $p, p'$ -ジニトロジベンゾイルベルオキシドなどの有機過酸化物および過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、塩素酸カリウム、臭素酸カリウムおよび過リン酸カリウムなどの無機過酸化物を挙げることができる。これらのうちで

は、BPOが好ましい。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】削除

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】削除

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】削除

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】削除

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】削除

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】削除

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】一般式(I)に含まれるアミン化合物として、例えば既に記載したNPG、NTGおよびNPG-GMAなどを挙げることができる。このうちNPGが特に好ましく用いられる。これらのアミン化合物は単独であるいは組み合わせて使用できる。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】さらに、本発明によれば、本発明の上記目的を達成するために、第2に、(a)分子内に酸性基を有する重合性単量体 および(f)有機溶媒および水含有有機溶媒よりなる群から選ばれる溶媒からなるブライマー組成物および本発明の硬化性組成物からなる歯科用接着材キットが提供される。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正内容】

【0074】本発明の歯質表面処理剤と前記本発明の硬化性組成物との組合せでは、歯面に本発明の歯質表面処理剤を先ず施し、次いで本発明の硬化性組成物を適用する歯面の処理方法が提供される。かかる処理方法に用いられる、具体的に特に好ましい本発明の歯科用接着材キットは次の2つである。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】第1の好ましい態様は、(a') 4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種1~30重量%、(f') 水含有エタノールおよび水含有アセトンよりなる群から選択される少なくとも1種30~90重量%、(g') オキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート1~20重量%および(c') 芳香族スルフィン酸塩1~20重量%からなるブライマー組成物と、(a') 4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種1~30重量%、(b') 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、エリスリトール(メタ)アクリレートおよびビスフェノール類のポリエポキシ化合物のポリ(メタ)アクリレートよりなる群から選択される少なくとも1種30~90重量%、(c') 可視光増感剤であるd,1-カンファーキノンと、還元剤であるN-フェニルグリシン、N,N-ジアルキルアミノ安息香酸および芳香族スルフィン酸塩よりなる群から選択される少なくとも1種との組合せ0.1~5重量%、および(d') 分子内にオキシアルキレン基を有する(メタ)アクリレート3~20重量%、からなり、かつ37.5℃における粘度が100~30,000cP、好ましくは100~20,000cP、さらに好ましくは100~8,000cPの範囲内にある可視光硬化性組成物とからなる歯科用接着材キットである。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】第2の好ましい態様は、(a') 4-(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ)アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種1~30

重量%、(f') 水含有エタノールおよび水含有アセトンよりなる群から選択される少なくとも1種30~90重量%および(g') オキシアルキレン基を有する(メタ) アクリレート1~20重量%からなるプライマー組成物と、(a') 4-(メタ) アクリロイルオキシエチルトリメリット酸またはその無水物およびN-(メタ) アクリロイルアミノサリチル酸よりなる群から選択される少なくとも1種1~30重量%、(b') 2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、グリセロール(メタ) アクリレート、エリスリトール(メタ) アクリレートおよびビスフェノール類のポリエポキシ化合物のポリ(メタ) アクリレートよりなる群から選択される少なくとも1種10~60重量%、(c') d,l-カンファーキノン、有機過酸化物および無機酸化物よりなる群から選択

される少なくとも1種と、還元剤であるN-フェニルグリシン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジエタノール-p-トルイジン、N,N-アルキルアミノ安息香酸および芳香族スルフィン酸塩よりなる群から選択される少なくとも1種0.1~10重量%、(d') 分子内にオキシアルキレン基を有する(メタ) アクリレート10~60重量%および(e') 平均粒径0.05~10 $\mu$ mの酸化ジルコニウムフィラー40~80重量%、平均粒径1~10 $\mu$ mの球状シリカフィラー10~30重量%および平均粒径1~30 $\mu$ mの有機質複合フィラー10~30重量%のいずれかを含有するフィラーからなり、かつ37.5℃における粘度が100~30,000 cPの範囲にある常温硬化性組成物とからなる歯科用接着材キットである。